MATHEMATISCHE VORLESUNGEN AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN: VI

VORTRÄGE ÜBER DIE KINETISCHE THEORIE DER MATERIE UND DER ELEKTRIZITÄT

GEHALTEN IN GÖTTINGEN AUF EINLADUNG
DER KOMMISSION DER WOLFSKEHLSTIFTUNG

VON

M. PLANCK, P. DEBYE, W. NERNST, M. v. SMOLUCHOWSKI,
A. SOMMERFELD UND H. A. LORENTZ

MIT BEITRÄGEN VON H. KAMERLINGH-ONNES UND
W. H. KEESOM, EINEM VORWORT VON D. HILBERT
UND 7 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN

LEIPZIG UND BERLIN
DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER
1914

GÜLTIGKEITSGRENZEN DES ZWEITEN HAUPTSATZES DER WÄRMETHEORIE

VON

M. v. SMOLUCHOWSKI

I.

§ 1. Wer den Kampf zwischen der thermodynamisch-energetischen und der atomistisch-kinetischen Weltanschauung in den letzten vier Jahrzehnten mitgemacht hat, wird es begreiflich finden, wenn ich die Behandlung des obigen Themas mit einem kurzen historischen Rückblick einleite. Heute wird es uns nicht mehr leicht, uns in die Stimmung zurückzudenken, welche gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts herrschte. Da waren ja die wissenschaftlichen Führer Deutschlands und Frankreichs — mit wenigen Ausnahmen — davon überzeugt, daß die atomistisch kinetische Theorie ihre Rolle ausgespielt hatte.[1])

Im Vertrauen auf die großen Errungenschaften der Thermodynamik hatte man das von Carnot intuitiv erkannte Prinzip, welches wir seit Clausius als den zweiten Hauptsatz bezeichnen, zum Range eines absolut, exakt und ausnahmslos gültigen Dogmas erhoben. Da aber die Molekularkinetik bei Interpretation desselben auf gewisse Schwierigkeiten stößt, namentlich was die irreversibeln Vorgänge anbelangt, hatte man sie samt der Atomistik ohne weiteres als unhaltbar verdammt, obwohl Boltzmann nachzuweisen suchte, daß sich die Widersprüche, falls sie existieren, doch praktisch nicht fühlbar machen könnten. Viel trug übrigens zu jener Stimmung auch die allgemeine, sozusagen agnostisch-skeptische Strömung jener Zeit bei, welche der Atomistik, wie überhaupt jeder kühneren Spekulation mißtrauend, nur die nüchterne, phänomenologische Beschreibung als allein berechtigte Forschungsmethode ansah.

Das hat sich nun heute gründlich geändert. Die spekulative Richtung ist in der Physik wieder zu Ehren gekommen, und das Moderne ist gerade die Kühnheit der Spekulation — wie wir auch in diesen Tagen gesehen haben. Was aber speziell unser Thema anbelangt, so haben einerseits die beispiellosen Erfolge der Elektronik

---

1) Vgl. z. B. die Vorrede zu Boltzmanns Gastheorie. II. T. (1898), das Referat über dieses Werk in Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. 12, 371, 1898. Ferner: W. Ostwald, Grundriß d. allg. Chemie. 2. Aufl. (1899) p. 11, 95; Überwindung d. naturwiss. Materialismus, Leipzig 1895; E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre, (1896) p. 364, 429; G. Lippmann, Rapports du I Congr. d. Physique, Paris 1900, I, p. 546; P. Duhem gibt dieser Anschauung an vielen Stellen seiner Werke Ausdruck, Vgl.: L'évolution de la mécanique, Rev. gen. d. sciences **14** (1903); Die Wandlungen d. Mechanik u. d. mechanischen Naturerklärung, Leipzig 1911; Ziel und Struktur d. physik. Theorien, Leipzig 1908.

indirekt auch zur Festigung der experimentellen Grundlagen der Atomistik beigetragen; andererseits hat sich herausgestellt, daß es tatsächlich Erscheinungen gibt, wo die Abweichungen zwischen Thermodynamik und kinetischer Theorie experimentell nachweisbare Größe erlangen, und die Untersuchungen solcher als „experimenta crucis“ dienender Fälle hat die alte Streitfrage durchaus zugunsten der Molekularkinetik entschieden. Die hierher gehörigen Forschungen über Brownsche Molekularbewegung, Opaleszenzerscheinungen, Konzentrationsschwankungen u. dgl. sind ja heute durch Perrins und Svedbergs Schriften bereits in weiten Kreisen popularisiert worden, auch habe ich im vorigen Jahre in Münster einen zusammenfassenden Bericht über dieselben gegeben, so daß ich heute auf eine detaillierte Aufzählung jener experimentellen Nachweise wohl nicht näher einzugehen brauche.[1])

Heute steht also die Sache umgekehrt wie vor zwanzig Jahren. Die Atomistik ist als Grundlage der heutigen Physik allgemein anerkannt; der zweite Hauptsatz der Thermodynamik[2]) hingegen hat seine Stellung, als unerschütterliches Dogma, als eines der Grundprinzipien der Physik, ein für allemal eingebüßt. Dabei ist seine enorme praktische Bedeutung allerdings durchaus nicht geschmälert, aber theoretisch ist er zu einer nur sehr angenähert gültigen Regel herabgesunken.

Heute tritt uns also die Aufgabe entgegen, die Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes näher zu präzisieren, und zwar muß ihre Lösung natürlich vom Standpunkt der Molekularstatistik aus in Angriff genommen werden, denn dies ist heute die einzige Grundlage für theoretische Überlegungen auf diesem Gebiete. So befremdend eine solche Problemstellung einem Anhänger der klassischen Thermodynamik oder der Energetik klingen mag, liegt darin doch nichts wesentlich Neues, denn es handelt sich da im Wesen gerade um jene Fragen, welche den Kern der von Maxwell, Boltzmann, Gibbs u. a. entwickelten statistischen Mechanik bilden. Nur der Gesichtspunkt ist ein etwas anderer, denn während jene Forscher nachzuweisen suchten, daß die Folgerungen der Molekularstatistik in der Regel mit der Thermodynamik übereinstimmen, und daß die Differenzen praktisch belanglos sind, wollen wir gerade jene Punkte näher untersuchen, in

1) M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **13**, 1069, 1912; Siehe auch: J. Perrin, Les preuves de la réalité moléculaire, Paris 1912; Les idées modernes sur la constitution de la matière, Paris 1913 p. 1; Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912. Eine weitere, hierher gehörige Erscheinung, deren Existenz ich seinerzeit aus theoretischen Gründen vorausgesehen hatte, ist jüngst von Mandelstamm näher untersucht worden: Ann. d. Phys. **41**, 609, 1913.

2) Wenigstens in seiner traditionellen Fassung.

welchen die Unterschiede der beiden Anschauungsweisen greifbar zutage treten.

Es wäre allerdings „moderner", anstatt jener Theorien die neuere, etwas abweichende Richtung der Molekularstatistik zugrunde zu legen, welche wir als Quantentheorie bezeichnen. Doch schien es mir passend, aus Gründen, die ich später kurz berühren werde, einstweilen auf die Behandlung jener Erscheinungen zu verzichten, welche die Einführung der Quanten erfordern, und heute unser Problem vom Standpunkt der klassischen, statistisch-mechanischen Theorien zu betrachten.

Selbstverständlich ist nicht daran zu denken, in *einer* Vorlesung eine systematische Darstellung oder eine kritische Analyse der statistischen Mechanik zu geben. Auch habe ich mich persönlich nicht speziell so sehr darum bemüht, die zahlreichen Lücken des logischen Aufbaues derselben, welche bisher durch intuitive Behauptungen überbrückt wurden, auszufüllen. Es bleibt da trotz der neueren, schönen Arbeiten von Einstein, Hertz, Ornstein u. a. für Liebhaber logischer Strenge und Exaktheit bekanntlich noch viel zu tun übrig, wie dies namentlich P. und T. Ehrenfest[1]) in ihrem trefflichen Enzyklopädie-Artikel klar auseinandersetzen. Heute möchte ich nur versuchen, einige charakteristische Punkte der infolge ihrer Abstraktheit im allgemeinen wenig anschaulichen statistischen Überlegungen durch Analogie mit bereits bekannten Erscheinungen näher zu illustrieren, und hoffe vielleicht durch eingehendere Ausspinnung einiger damit zusammenhängender Ideen zur Behandlung des Themas etwas beizutragen.

§ 2. Des Zusammenhanges wegen müssen jedoch einige *Leitgedanken* der statistischen Mechanik vorausgeschickt werden, obwohl dies wohlbekannte Dinge sind. Dabei werde ich mich im allgemeinen mehr an Boltzmanns Ideengang anschließen, welcher mir der physikalischen Wirklichkeit und den Begriffen der Thermodynamik näher zu stehen scheint, als die mathematisch eleganten, aber abstrakteren Gibbsschen Methoden.

Wenn wir den augenblicklichen Zustand eines aus N Punktmolekülen bestehenden molekularen Systems mathematisch exakt definieren wollen, so ist dazu erforderlich, daß wir die augenblicklichen Werte der Koordinaten q und der Momente p sämtlicher Moleküle angeben; den derart bestimmten Zustand wollen wir in Anlehnung an Planck[2]) als „Mikrozustand" bezeichnen, während Gibbs ihn die „Phase" des Systems nennt. Kennen wir die wirksamen Kräfte, so ist der weitere

---

1) P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. Wissensch. IV 2, II, Heft 6 (1912); daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

2) M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Hirzel Leipzig 1910, p. 47.

zeitliche Verlauf, die ganze Lebensgeschichte jenes Systems durch Angabe des anfänglichen Mikrozustandes schon für beliebig lange Zeiten eindeutig festgelegt und läßt sich, wenn wir den Mikrozustand als Punkt in einem $2N$ dimensionalen Raum abbilden, durch eine fortlaufende Zustandskurve versinnbildlichen, welche auf der $(2N-1)$ dimensionalen Fläche konstanter Energie $E = \text{const.}$ liegen muß.

Nun ist für die Anwendbarkeit der statistischen Mechanik die Bedingung wesentlich, daß das betrachtete System ein „ergodisches“ oder zum mindesten „quasiergodisches“ (Boltzmann, Ehrenfest) ist, das heißt, daß es im Laufe der Zeit jeden kinematisch möglichen und mit dem Energiesatz verträglichen Mikrozustand durchläuft oder wenigstens demselben beliebig nahekommt. Die nähere Aufklärung der Tragweite dieser Voraussetzung ist übrigens eine der dringendsten noch zu lösenden Aufgaben der statistischen Mechanik, und es herrschen bezüglich dieses Punktes noch erhebliche Meinungsdifferenzen.[1])

Wird diese Voraussetzung zugegeben, so folgt aus derselben ohne weiteres der von Poincaré bewiesene und von Zermelo in die Diskussion über den Wert oder Unwert der Gastheorie hineingezogene Satz: daß die Bewegungsvorgänge eines jeden solchen Systems in gewissem Sinne quasiperiodisch sind, indem immer eine endliche Zeit angebbar ist, innerhalb welcher der Mikrozustand seinem Anfangswerte beliebig nahekommen muß, so daß sämtliche Differenzen $q - q_0$ und $p - p_0$ kleiner werden als eine vorgegebene, beliebig kleine Größe ε.

Die Länge dieser Quasiperiode, des Poincaré-Zermelo-Zyklus, ist natürlich nur insoweit definiert, als die Größe des Koinzidenzgebietes ε vereinbart ist. Boltzmann zeigte an einem Beispiele, wie man zu einer Schätzung der Dauer dieses Zyklus gelangen kann.[2]) Er fand, daß sich die Geschwindigkeitsverteilung der in 1 cm^3 Gas enthaltenen Moleküle erst nach einer Zeit von ungeheuerlicher Größenordnung (gegeben durch eine Zahl $10^{10^{18}}$) wiederholt, wenn man als Koinzidenzgebiet 1 m^3 annimmt, das heißt, wenn man zwei solche Geschwindigkeiten als gleich ansieht, deren Unterschied einen Bruchteil eines Meters beträgt. Jene Berechnung ist vielleicht nicht ganz ohne Bedenken, aber das Resultat ist wohl sicher, daß es sich in derlei Fällen um kolossale Zeiträume handelt.

Es sei noch ausdrücklich hervorgehoben, daß mechanische Systeme, deren Bewegung genau konstant periodisch ist, (so daß in gleichen endlichen Zeitintervallen exakte Koinzidenz erfolgt) singuläre Ausnahmsfälle bilden, welche sich in einer von den Gesetzen der statistischen Mechanik ab-

1) Vgl. insbesondere die ziemlich skeptischen Anschauungen von Ehrenfest l. c.

2) Boltzmann, Wied. Ann. **57**, 782, 1896.

weichenden Weise verhalten. Das ist ja begreiflich, weil eben solche Systeme nicht im obigen Sinne quasiergodisch sein können, da sie immer ein und dieselbe Bahnkurve durchlaufen, ohne den außerhalb derselben liegenden Zuständen nahezukommen.

Nun können wir den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandsgebietes präzisieren, indem wir darunter die relative Zeitdauer (für äußerst lange Zeiten) verstehen, innerhalb welcher das System sich in dem betreffenden Gebiete befindet. Diese läßt sich bekanntlich am einfachsten mittels eines mathematischen Kunstgriffes darstellen, indem man sich im $2N$-dimensionalen Raume außer der Energiefläche $E = \text{const.}$ auch noch die benachbarte Fläche $E + dE = \text{const.}$ konstruiert denkt, welche das System durchwandern würde, falls es eine infinitesimal größere Energie besäße. Dann gelangt man auf Grund des Hamiltonschen Prinzipes und des darauf aufgebauten Liouvilleschen Theorems von der Invarianz der Zustandsgebiete zu einem einfachen Schlusse: Die relative Häufigkeit verschiedener Lagen ist nämlich so verteilt, daß alle gleichgroßen Mikrozustandsgebiete jener „Energieschale“ $dq_1 dq_2 \ldots dq_n dp_1 \ldots dp_n$ gleich häufig durchlaufen werden, oder kurz gesagt: sämtliche überhaupt möglichen Mikrozustände in derselben sind gleich wahrscheinlich

$$(1) \qquad W(q_1 \ldots q_n p_1 \ldots p_n) dq_1 dq_2 \ldots dp_n = A dq_1 dq_2 \ldots dp_n.$$

Dies Resultat, welches der Gibbsschen mikrokanonischen Verteilung entspricht, gilt für ein isoliertes System, das heißt ein solches von unveränderlicher Gesamtenergie.[1])

Für die Praxis ist jedoch der Fall der wichtigste, wo ein Körper in ein Wärmebad eingetaucht ist, also das betrachtete System einen Teil eines viel größeren bildet. In diesem Falle wird das Teilsystem nicht genau konstante Energie behalten, und es wird die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Mikrozustandsgebietes desselben gegeben durch die bekannte Boltzmannsche Formel

$$(2) \qquad W(q_1 q_2 \ldots p_n) dq_1 dq_2 \ldots dp_n = A e^{-\frac{N}{H\Theta}E} dq_1 dq_2 \ldots dp_n,$$

in welcher E die dem Zustand $q_1 q_2 \ldots p_n$ entsprechende Gesamtenergie, N die Avogadrosche Konstante, H die Gaskonstante, Θ die Temperatur bedeutet. Es entspricht das der kanonischen Verteilung Gibbs.

§ 3. In anderem Lichte stellt sich jedoch die Sache dar, wenn es sich nicht um die abstrakt in Gedanken vorgestellten Mikrozustände, sondern um die physikalisch beobachtbare Wirklichkeit handelt. Der Makrobeobachter gleicht einem Feldherrn: er hat gar kein Interesse

1) Z. B. ein Gas, welches von idealen, starren und zugleich reflektierenden Wänden eingeschlossen ist.

an der Lebensgeschichte der individuellen Moleküle, ihm ist überhaupt die Individualität der einzelnen Moleküle einer Substanz ganz gleichgültig; denn er hat kein Mittel dieselbe zu identifizieren, und selbst die denkbar größte Sorgfalt erlaubt ihm nur, die Anzahlen der gleichartigen, augenblicklich in gewissen Lagen oder Geschwindigkeitsgebieten befindlichen Moleküle zu bestimmen.

Der Makrozustand wird also physikalisch vollkommen genau definiert, indem man die — im allgemeinen als groß vorausgesetzten — Anzahlen der Moleküle angibt, welche auf die kleinsten physikalisch unterscheidbaren Zustandsgebiete entfallen. Er läßt sich bekanntlich mittels der Boltzmannschen Zellenteilung versinnbildlichen, welche ja in etwas geänderter Form auch bei der Quantentheorie auftritt. In der Regel geht der Makrobeobachter übrigens noch viel einfacher zu Wege, indem er überhaupt nur eine geringe Anzahl bequem meßbarer Parameter [Volum, Schwerpunktskoordinaten usw.] beobachtet und die Verteilung in bezug auf andere Variabeln gar nicht kontrolliert. Es ist das eine Verallgemeinerung jenes Begriffes, welche einer Integration nach den im gegebenen Fall als gleichgültig angesehenen Variabeln entspricht.

Die Definierung des Makrozustandes ist somit unvergleichlich weniger spezialisiert als jene des Mikrozustandes, sie erfordert selbst im Falle größter erzielbarer Genauigkeit eine viel geringere Anzahl von Zahlenangaben (da auf jede Zelle im allgemeinen viele Moleküle entfallen sollen), aber andererseits ist durch dieselbe die weitere Bewegung des Systems nicht eindeutig festgelegt, da ja ein und dasselbe Makrozustandsgebiet eine ganze Menge von Mikrozustandsgebieten umfaßt, deren einzelnen Punkten verschiedene Fortschreitungsrichtungen der Zustandskurven entsprechen. Es kommt also hier der Begriff der Wahrscheinlichkeit in verstärktem Sinne zur Geltung, indem die Angabe eines anfänglichen Makrozustandes die Zukunft nicht eindeutig definiert und das zeitliche Geschehen nur *mit gewisser Wahrscheinlichkeit* voraussehen läßt.

Im Laufe eines Poincaré-Zermelo-Zyklus werden natürlich auch sämtliche Makrozustände durchlaufen, und zwar im allgemeinen eine große Anzahl von Malen, aber in verschiedenartiger Reihenfolge. Das Wesentliche dabei ist nun der Umstand, daß sich die verschiedenen Makrozustände sehr ungleich häufig wiederholen, daß also ihre Wahrscheinlichkeit oder genauer ausgedrückt ihre relative Zeitdauer innerhalb von Poincaré-Zermelo-Zyklen eine sehr ungleiche ist.

Darauf beruht bekanntlich die Boltzmannsche Auffassung der Entropie eines Makrozustandes als des $\frac{H}{N}$-fachen Logarithmus seiner Wahrscheinlichkeit.

Das durchschnittliche Verhalten eines endlichen Systems[1]) innerhalb unermeßlich langer Zeit entspricht nämlich offenbar dem, was man in der Thermodynamik einen Gleichgewichtszustand nennt. Diejenigen Zustände, welche sich durch die größte Anzahl von Permutationen gleichartiger Mikrozustände herstellen lassen, kommen dabei weitaus am häufigsten vor, entsprechen also dem Maximum der molekularstatistischen Wahrscheinlichkeit, also im thermodynamischen Sinne dem Maximum der Entropie. Zur Abkürzung mögen sie „Normalzustände" genannt werden. Da sie in so weit überwiegender Zahl auftreten, stimmt auch der durchschnittliche Zustand innerhalb außerordentlich langer Zeit nahe mit ihnen überein.

Es kommen aber auch andere Zustände vor, allerdings viel seltener, welche einer merklich geringeren Permutationszahl entsprechen. Einem System, welches sich gerade in einem solchen weniger wahrscheinlichen Zustand befindet, — wir können ihn einen „abnormalen" Zustand nennen — wird also also ein geringerer momentaner Entropiewert zugeschrieben.[2])

Das können wir nun auf Grund der Arbeiten von Boltzmann und Gibbs wohl als feststehend annehmen, daß das *durchschnittliche* Verhalten eines Systems *innerhalb sehr langer Zeiträume*, welches sowohl normale wie abnormale Zustände umfaßt, sich tatsächlich so darstellt, wie es der zweite Hauptsatz vom thermodynamischen Gleichgewicht verlangt, daß also die Temperatur den integrierenden Nenner der durchschnittlichen, innerhalb langer Zeiträume reversibel zugeführten Wärmemenge bildet. Dies ist bekanntlich jene Formulierung des zweiten Hauptsatzes, welche dem Mathematiker am meisten zusagt.

Es wäre somit zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik vollständige Übereinstimmung hergestellt, — wenigstens bezüglich der jetzt in Rede stehenden reversibeln Vorgänge oder Gleichgewichtszustände — wenn man nur das innerhalb langer Zeiten sich zutragende durchschnittliche Verhalten der Körper in Betracht ziehen würde, oder auch, was auf dasselbe hinauskommt: wenn die in sämtlichen physikalischen Vorgängen mitspielende Anzahl von Einzelereig-

1) Es mag ein isoliertes System sein, oder auch einen Teil eines größeren isolierten Systems bilden.

2) Wesentlich ist für diese Boltzmannsche Entropiedefinition, daß sich 1. in Analogie zur Thermodynamik einem individuellen Körper ein momentaner Entropiewert zuschreiben läßt, 2. daß die Entropie desselben auch für abnormale (also Nichtgleichgewichts-)Zustände durch Vergleich mit dem Normalzustand definiert ist. Bei den Gibbsschen Entropiedefinitionen wird von vornherein eine Systemmenge betrachtet, und somit der Begriff der Entropie, von der Thermodynamik abweichend, auf eine Gesamtheit von gedachten Vorgängen — und zwar in der Regel eine solche, welche dem durchschnittlichen Gleichgewichtszustand entspricht — übertragen.

nissen so unmeßbar groß wäre, daß die Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz der großen Zahlen überhaupt nicht merkbar wären. Merklich abnormale Zustände müssen ja selbstverständlich um so seltener sein, und der durchschnittliche Zustand muß um so genauer mit dem wahrscheinlichsten oder Normalzustand übereinstimmen, je größer die für die Präzision der Wahrscheinlichkeitsverteilung maßgebende Zahl molekularer Einzelereignisse ist.

II.

§ 5. Wie schon erwähnt wurde, gibt es doch eine ganze Reihe von Erscheinungen, in denen die Wirkung einer nicht allzugroßen Molekülanzahl zum Vorschein kommt, so daß die zufälligen Abweichungen von dem Normalzustand oder „Schwankungen" physikalisch wahrnehmbar werden. Das ist also der erste greifbare Widerspruch zwischen Molekularstatistik und Thermodynamik: wenn wir einen Parameter eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems längere Zeit hindurch beobachten, werden wir den gemäß der Thermodynamik zu erwartenden, dem Maximum der Entropie entsprechenden Normalwert derselben zwar am häufigsten vorfinden, außerdem aber auch merklich abweichende Zustände. Der zeitliche Mittelwert jener Abweichungen oder die „mittlere Schwankung" (beziehungsweise die Wurzel aus dem durchschnittlichen Schwankungsquadrat) charakterisiert somit für diesen Fall die Differenz, die wir voraussichtlich in einem beliebigen Zeitpunkt vorfinden dürften.

Es sei mir gestattet, den Fall[1]) etwas näher zu besprechen, an welchem ich diese Verhältnisse zuerst studierte: die zufälligen Dichteschwankungen eines Gases, beziehungsweise Konzentrationsschwankungen einer Lösung. Es ist das ja ein sehr einfaches und jetzt schon vielfach besprochenes Beispiel, aber man kann ihm doch noch neue Seiten abgewinnen. Knüpfen wir gleich an die Versuche an, welche Svedberg zur Verifizierung der von mir hierfür angegebenen theoretischen Formeln anstellte. Es wurde da eine in Ruhe befindliche kolloidale Goldlösung mittels Ultramikroskops betrachtet, und in bestimmten Zeitintervallen (39 mal pro Minute) wurde die Anzahl der augenblicklich im Gesichtsfelde befindlichen Goldkörnchen notiert.

Es sei hier der Anfang einer derartigen, im ganzen 517 Beobachtungen umfassenden Reihe angeführt:[2])

12000200132412310211113112511102331 usw.

1) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschr. S. 626, 1904; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908; Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 547, 1911; Zeitschr. f. Kolloide 9, 219, 1911; Th. Svedberg u. Katsuji Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 145, 1911; Th. Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912, insb. S. 148.

2) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle S. 148.

Der Mittelwert der Anzahl n der suspendierten Teilchen, welche sich in dem sichtbaren Volumteil befinden, ist in der ganzen Beobachtungsreihe $\nu = 1{\cdot}55$. Wir sehen also, daß demgegenüber prozentuell sehr bedeutende Schwankungen auftreten, was natürlich damit zusammenhängt, daß der normale Mittelwert ν in diesem Falle so klein war.

In diesem Beispiele kann man die untereinander genau gleichen Goldkörnchen gleichsam als sichtbare Moleküle einer gewissen Substanz auffassen, welche sich durch Diffusion in dem Lösungsmittel, Wasser, fast gleichmäßig verteilt hat. Der momentane Mikrozustand im früher definierten Sinne, würde durch Angabe der Lage und Geschwindigkeiten sämtlicher Wassermoleküle und Goldkörner zu definieren sein.

Bei der Beobachtung des Makrozustandes sind dagegen die Wassermoleküle überhaupt ganz gleichgiltig, da wir sie nicht sehen, und interessiert uns allein die Anzahl der im betrachteten Volumteile befindlichen Goldkörner. Dabei kann ein jedes Korn offenbar mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendeine Lage innerhalb des Gefäßes annehmen und wird sie mit der Zeit alle durchlaufen. Das bildet die Basis unserer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung.

Es wäre nun möglich (vorausgesetzt, daß die Körner genügend klein sind, so daß sie sich gegenseitig nicht behindern), aber äußerst unwahrscheinlich, daß alle Körner der ganzen Lösung gerade im betrachteten Raumteil anwesend sind, und der ganze übrige Raum leer ist. Der wahrscheinlichste Fall ist jedoch offenbar eine gleichmäßige Verteilung im ganzen Raume, und dem entspricht der zeitliche Durchschnittswert einer Anzahl ν Körner für den betrachteten Raumteil.

Der Thermodynamiker würde also erwarten, eine unveränderliche Zahl, in dem obigen Falle ein oder zwei Körner vorzufinden.

Die wirkliche Anzahl n schwankt dagegen um diesen Mittelwert beträchtlich herum, und zwar läßt sich nun auf Grund des eben Gesagten leicht durch direkte Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen das Resultat gewinnen, daß die Wahrscheinlichkeit einer Zahl n beträgt:

$$W(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} \tag{3}$$

und daß das mittlere Quadrat der Verdichtung, $\delta = \frac{n - \nu}{\nu}$, gegeben ist durch die Formel:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu} \cdot \tag{4}$$

Nun treten tatsächlich in der Beobachtungsreihe, deren Anfang oben angegeben wurde, die Zahlen:

0	1	2	3	4	5	6	7
111	168	130	69	32	5	1	1

Male auf, und daraus findet man für $\overline{\delta^2}$ den beobachteten Wert 0·637, während obige Formel 0·645 ergibt, — gewiß eine befriedigende Übereinstimmung.

Bemerken wir nebstbei, daß in der ganzen Überlegung die Gestalt des betrachteten Volumteiles, die Beschaffenheit der Körner sowie die Art des Suspensionsmittels gar keine Rolle spielen. Sind diese Umstände also ganz einflußlos? Gewiß nicht. Sie haben zwar gar keinen Einfluß auf den Betrag der mittleren Schwankung, welcher durch (4) gegeben ist, aber wohl bedingen sie die Änderungsgeschwindigkeit der Schwankungen. Wären die Körner z. B. in Glyzerin, anstatt in Wasser suspendiert, so wäre die Brownsche Bewegung der Körner etwa 20 mal so langsam. Wir würden viel längere Reihen gleichartiger Zahlen erhalten, aber sowohl für ν wie für $\overline{\delta^2}$ müßten dieselben Werte resultieren.

§ 6. In analoger Weise ist auch in anderen Fällen die Veränderlichkeit der molekularen Schwankungen von vielfachen Nebenumständen abhängig, welche die mittlere Größe derselben gar nicht beeinflussen. Es gilt nämlich für die zufälligen Schwankungen um den normalen Gleichgewichtszustand eine sehr allgemeine Formel, welche vom speziellen Mechanismus des betrachteten Vorganges weitgehend unabhängig ist.

Ist die Abweichung vom Normalzustand durch eine Koordinate ε definierbar, so beträgt die Wahrscheinlichkeit eines zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ befindlichen Zustandes:

$$W(\varepsilon)d\varepsilon = A e^{-\frac{N}{H\Theta}\chi(\varepsilon)} d\varepsilon, \tag{5}$$

wo $\chi(\varepsilon)$ die bei Verschiebung aus dem Normalzustand geleistete Arbeit, A eine Konstante bedeutet. Dieser Satz läßt sich leicht als Spezialfall aus dem vorher (2) angeführten Boltzmannschen $e^{h\chi}$ Gesetz ableiten.[1]) Er kann übrigens auch in eine noch allgemeinere Form gefaßt werden, nämlich

$$W(\varepsilon)d\varepsilon = A e^{-\frac{N}{H}(S_0 - S_\varepsilon)} d\varepsilon \tag{6}$$

worin S_ε die einem Parameter-Werte ε, S_0 die dem Normalzustande entsprechende Entropie bedeutet, und läßt sich in dieser Form einfach durch Umkehr der Boltzmannschen Entropiedefinition

1) Und zwar durch Integration nach den Momenten und den von ε verschiedenen Koordinaten. Vgl. insbesondere A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371, 1906; **22**, 569, 1907.

(7) $$S = \frac{H}{N} \log W$$

plausibel machen. Jene Form (6) enthält, nebstbei bemerkt, als Spezialfall auch die automatischen Schwankungen der Temperatur, die in einem in ein Wärmebad getauchten Körper auftreten,[1]) und zwar erhält man für dieselben die Formel

$$W(\varDelta\Theta)\,d\Theta = A e^{-\frac{CN}{2H}\left(\frac{\varDelta\Theta}{\Theta}\right)^2} d\Theta$$

und die mittlere Schwankung

$$\overline{\varDelta\Theta^2} = \frac{H}{NC}\Theta^2.$$

Auch das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz läßt sich als Spezialfall jener Formel interpretieren.

Bei der Anwendung der Schwankungsformel (5) kommt am häufigsten der Fall stabilen Gleichgewichts vor, in welchem quasielastische Kräfte das System in die Normallage zurückzuführen suchen. Dann wird die Wahrscheinlichkeitsformel mit dem Gaußschen Fehlergesetz identisch, und die mittlere Größe der Schwankungen wird dadurch anschaulich gemacht, daß die durchschnittliche Schwankungsarbeit gleich wird:

(8) $$\bar{\chi} = \frac{1}{2}\frac{H\Theta}{N}$$

also gleich der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls in der X-Richtung (oder „eines Freiheitsgrades"). Da diese 2.10^{-14} Erg beträgt, sehen wir, wie gering diese mittleren Abweichungen vom thermodynamischen Normalzustande sind, falls man sie in energetischem Maße ausdrückt.

Als Spezialfall hiervon lassen sich auch die oben besprochenen Dichte- und Konzentrationsschwankungen behandeln, falls die auf das betrachtete Volumen entfallende Molekülzahl ν genügend groß ist, so daß man sie als eine kontinuierliche Veränderliche auffassen darf, und man erhält dann für ideale Punktmoleküle die Dichte-Schwankungsformel

(9) $$W(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\nu\frac{\delta^2}{2}} d\delta$$

und daraus dieselbe Formel für den Mittelwert:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu},$$

welche sich für den Fall einer kleinen Molekülzahl ν durch direkte Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen beweisen läßt. Wenn es sich nicht

1) Vgl. auch: G. L. De Haas-Lorentz, Over de theorie van de Brownsche beweging, Leiden 1912, p. 93.

um suspendierte Teilchen, sondern um chemische Moleküle handelt, ist ein direkter Nachweis der Dichteanomalien in Anbetracht der kolossalen Größe der Zahl ν in den kleinsten wägbaren Mengen natürlich ausgeschlossen, aber indirekt sind sie erkennbar durch die optische Inhomogenität, die sie bewirken, und das damit verbundene Tyndallsche Phänomen. So erklären sich die sogen. kritischen Opaleszenz-Erscheinungen. Doch das allgemein bekannteste Beispiel derartiger Erscheinungen ist das *Blau des Himmels*. In diesem Sinne könnte man sagen, daß die Menschen seit jeher den augenscheinlichsten Beweis der Überlegenheit der molekular kinetischen Theorie über die Thermodynamik vor Augen gehabt haben.

Unter anderen, in den letzten Jahren experimentell nachgewiesenen Schwankungserscheinungen bildet insbesondere die Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerefeld ein auffallendes Beispiel. Im übrigen möchte ich betreffs weiterer Details nochmals auf den vorher erwähnten Bericht (l. c. § 1) verweisen.

III.

§ 7. Während sich das bisher Besprochene auf die „Schwankungen" bezieht, — das ist jene Abweichungen von dem thermodynamisch zu erwartenden Normalzustand, welche man in einem im statistischen Gleichgewicht befindlichen System zu einem beliebigen Zeitpunkt wahrscheinlich vorfinden dürfte — gehen wir nun zu anderen Fragen über, welche bisher noch wenig behandelt worden sind.

Vor allem sei ein von dem vorigen abweichendes Problem aufgeworfen, welches sich ebenfalls auf ein im statistischen Gleichgewicht befindliches System bezieht, nämlich: Wie groß ist die *maximale* Abweichung vom Normalzustand, die innerhalb eines gegebenen Zeitraumes wahrscheinlich von selbst auftritt? Dies würde uns den innerhalb einer gewissen Beobachtungsdauer voraussichtlich zu erwartenden *auffallendsten Ausnahmefall* charakterisieren und so die Abweichung zwischen Thermodynamik und Molekularstatistik von einer neuen Seite her beleuchten.

Beispielsweise sei die von Svedberg gegebene Zahlenreihe (§ 5) betrachtet. Der Mittelwert der 517, in Abständen von $\frac{1}{39}$ Minute gemachten, Beobachtungen ist 1·55; teilt man jene Zahlen in Gruppen von zweien und nimmt in jeder Gruppe die größere der beiden Zahlen, so erhält man das durchschnittlich innerhalb $\frac{2}{39}$ Minuten auftretende Maximum, nämlich 2·1; in analoger Weise ist das durchschnittliche *Maximum für die Dauer* $^1/_3$ *Minute*: 3·7; für 1 Minute 4·5; und das Maximum im Verlauf der ganzen, über 13 Minuten dauernden Beobachtungsreihe ist 7.

Natürlich ist es ja, daß man ein desto größeres Maximum einmal zu beobachten erwarten kann, je längere Zeit hindurch die Beobachtung dauert.

Die theoretische Behandlung des obigen Beispieles wäre jedoch sehr verwickelt, und es ist wohl besser, wenn wir vorderhand den einfachsten solchen Fall ins Auge fassen, nämlich den Fall Brownscher Molekularbewegung eines Suspensionsteilchens, obwohl für denselben bisher keine derartige experimentelle Untersuchung vorliegt.

§ 8. Bei den gewöhnlichen Formeln der Brownschen Bewegung, welche experimentell so schön bestätigt worden sind, handelt es sich um die Verteilung der am Ende der Zeit t erlangten Elongationen der Teilchen, während uns jetzt die größte, innerhalb einer gewissen Zeit t auftretende Verschiebung interessiert.

Zur Lösung unserer Frage müssen wir den Mechanismus der Brownschen Bewegung näher analysieren: derselbe kommt bekanntlich nach Analogie mit einem Glückspiel zustande, indem das Teilchen vollständig unregelmäßig gerichtete, annähernd geradlinige Wegstücke in großer Anzahl zurücklegt, und die schließliche Verschiebung die geometrische Resultante derselben bildet. Daher sind die Formeln für Brownsche Bewegung ganz analog mit dem Bernoulli-Gaußschen Fehlerverteilungsgesetz.

Wenn nämlich der Einzelversuch ebensogut $+1$ wie -1 ergeben kann, so sind bekanntlich die Gesamtergebnisse einer großen Anzahl n derartiger Versuche so verteilt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Überschusses γ der positiven $\frac{n+\gamma}{2}$ über die negativen $\frac{n-\gamma}{2}$ Fälle beträgt:

$$W(\gamma) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}}\, e^{-\frac{\gamma^2}{2n}}$$

und der mittlere, positive oder negative, Überschuß beträgt:

$$\sqrt{\overline{\gamma^2}} = \sqrt{n}.$$

Daraus erhält man tatsächlich die Formeln für Brownsche Bewegung, nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen sich in der Zeit t um die Entfernung ξ aus seiner Anfangslage entfernt:

(10) $$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{D\pi t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi$$

und die mittlere, in der Zeit t erfolgende Verschiebung:

(11) $$\sqrt{\overline{\xi^2}} = \sqrt{2Dt},$$

wobei die Diffusionskonstante D die Größe $D = \frac{H\Theta}{N \cdot 6\pi\mu a}$ bedeutet,

und zwar muß man als Größe der positiven oder negativen Wegstücke in der X-Richtung annehmen: $\lambda_x = \frac{\xi}{\gamma} = \frac{1}{3\pi\mu a}\sqrt{\frac{H\Theta}{N}}\,m$, und als Anzahl der in der Zeit t zurückgelegten Wegstücke: $n = \frac{3\pi\mu a}{m}t$.[1]) Letztere Größe entspricht somit der Anzahl der zufälligerweise entweder $+\lambda_x$ oder $-\lambda_x$ ergebenden Einzelversuche, und die experimentell verifizierten Formeln (10) (11) entsprechen der aus n Versuchen resultierenden Endverteilung.

Nun fragen wir aber jetzt nach dem mittleren, unter n Versuchen einmal erreichten Maximal-Überschuß. Die Antwort erfordert ziemlich umständliche Rechnungen[2]), von denen ich nur das Schlußresultat anführen möchte: daß nämlich jener mittlere Maximal-Überschuß im Falle sehr großer Zahlen n mit einer gewissen Annäherung proportional wird dem Werte $\sqrt{n \log n}$. Die maximale, in gewisser Zeit erreichte Elongation ist also natürlich größer als die mittlere Verschiebung; sie steht zu jener im Verhältnis $\sqrt{\log n}$, wächst also mit der Zeit verhältnismäßig langsam über jene hinaus.

---

1) Ohne in Einzelheiten einzugehen, bemerken wir nur behufs Erklärung dieser Annahmen, daß während der auf ein einzelnes Wegstück entfallenden Zeit $\tau = \frac{m}{3\pi\mu a}$ zufolge des Stokesschen Reibungsgesetzes eine Verminderung der ursprünglichen Translationsgeschwindigkeit im Verhältnis von $\left(\frac{1}{e}\right)^2$ eintreten würde. Daher charakterisiert τ tatsächlich die Dauer annähernd geradliniger Bewegung, und λ_x würde die während dieser Zeit von dem Teilchen zurückgelegte X-Strecke bedeuten, falls dasselbe sich mit der aus dem Äquipartitionsgesetz folgenden Molekulargeschwindigkeit bewegen würde (vgl. Smoluchowski Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906). Ich halte dies selbstverständlich nicht für die exakteste Begründung der Formeln (10) (11), denn die Vergleichung der wirklichen Bewegung mit einem Aggregate geradliniger, gleichlanger Wegstücke bildet offenbar nur eine Annäherung und läßt einen gewissen Spielraum in den Annahmen für n und λ_x zu; auch könnte außerdem die Annahme des Stokesschen Gesetzes auf gewisse Bedenken stoßen, doch gibt diese Begründung den anschaulichsten Einblick in den Mechanismus der Brownschen Bewegung, und darum handelt es sich im obigen Fall.

2) Es handelt sich dabei um die Wahrscheinlichkeit, daß unter m Versuchen einmal ein Überschuß γ erreicht werde, während alle übrigen $(m-1)$ Versuche einen kleineren Überschuß als γ ergeben. Dieselbe ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten, welche dem Eintreten jenes kombinierten Falles entweder beim ersten, oder zweiten . . . oder m ten Versuch entsprechen. Benützung der Bernoullischen Formel, Ersetzung der Summen durch Integrale und Reihenentwicklung unter Voraussetzung großer γ (im Vergleich zu $\sqrt{m}$) ergibt die gesuchte Wahrscheinlichkeitsformel, aus welcher sich der durchschnittliche maximale Überschuß durch angenäherte Auswertung eines komplizierten Integrals ergibt. Da es hier weniger auf das angeführte Resultat, als auf die Einführung des Begriffes der mittleren maximalen Abweichung ankommt, mögen die Details der Rechnung übergangen werden.

§ 9. Dasselbe Problem kehrt in sämtlichen anderen Beispielen molekularstatistischer Gleichgewichtszustände wieder, ist aber im allgemeinen noch schwieriger mathematisch zu behandeln, als in dem eben besprochenen Falle. Derselbe ist nämlich insofern der einfachst mögliche, als es da gar keine in die Normallage zurückstrebende Direktionskraft gibt, denn das in einer Flüssigkeit von gleicher Dichte schwebende Teilchen befindet sich überall in einem indifferenten, astatischen Gleichgewichtszustand. Damit hängt natürlich auch die Tatsache zusammen, daß hier die Verschiebungen aus der Anfangslage mit der Zeit über alle Grenzen hinauswachsen, falls wir den betrachteten Raum nicht durch feste Wände begrenzen. Es gibt hier überhaupt keine stabile Nullage, und weil $\chi = 0$ in Formel (5), auch keine mittlere Schwankung in dem vorher besprochenen Sinne (als Zeitmittel über unendlich lange Zeiten).

In der Regel handelt es sich aber in der Physik um stabile thermodynamische Gleichgewichtszustände; dann tritt also bei größeren Verschiebungen die in die Ruhelage zurückwirkende Direktionskraft in Wirkung, welche die Größe der in beliebig langen Zeiten erreichten mittleren Abweichung auf einen endlichen Betrag (8) einschränkt. Die in einer gewissen Zeit wahrscheinlich erreichte maximale Abweichung wird offenbar mit der Zeit noch langsamer wachsen als im obigen Beispiel, aber das eine ist auch ohne Rechnung klar, daß sie für genügend lange Zeiten jeden beliebigen Betrag (innerhalb der durch die Art des Systems bestimmten Grenzen) erreichen wird. Denn auch der am wenigsten wahrscheinliche Zustand muß ja endlich einmal vorkommen.

IV.

§ 10. Damit sind wir unversehens in das Gebiet jener Vorgänge gelangt, welche die Thermodynamik als irreversible bezeichnet, und haben damit die am meisten diskutierte Streitfrage angeschnitten: wie kann man die Natur der Irreversibilität kinetisch erklären, da doch alle Bewegungsvorgänge [1]) reversibel sein müssen.

Wie wir sehen, gibt es vom Standpunkt der Molekularstatistik überhaupt keinen prinzipiellen Unterschied zwischen thermodynamischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtszuständen, beziehungsweise reversibeln und irreversibeln Vorgängen. Sämtliche nur möglichen „mikroskopischen Zustände“ besitzen im Verhältnis zum ausgeglichenen Normalzustand gewisse Wahrscheinlichkeiten und entsprechende Entropiewerte.

Wird ein molekulares System nur hinreichend lange Zeit hindurch beobachtet, so wird man auch die vom Normalzustand am meisten

1) Natürlich vorausgesetzt, die Elementarkräfte seien konservativer Natur.

abweichenden Zustände sich manchmal ereignen sehen, und zwar werden dieselben im Verlauf von Poincaré-Zermelo-Zyklen ebenso häufig im Stadium abnehmender wie im Stadium wachsender Entropie durchschritten. In Übereinstimmung mit den Prinzipien der Mechanik konservativer Systeme kann man also die Zeit ebensogut im positiven wie negativen Sinne ablaufen lassen. Kurz gesagt: sämtliche molekularen Vorgänge sind prinzipiell reversibel.

An den in den letzten Jahren experimentell beobachteten Schwankungsphänomenen erscheint gerade der Umstand dem Thermodynamiker am absonderlichsten, daß er hier mit eigenen Augen die Umkehr von Prozessen sieht, die allgemein als irreversibel gelten. Denn gemäß der klassischen Thermodynamik soll ja der zweite Hauptsatz in nichts zusammenfallen, wenn auch nur ein einziger der als irreversibel geltenden Prozesse sich umkehren läßt.[1]) Bei Svedbergs Versuchen sieht man ja das fortwährende Schwanken der Anzahl der im betrachteten Volum enthaltenen Goldkörner, beobachtet also die Umkehr des Diffusionsprozesses. Ebenso zeigt die Brownsche Bewegung die Umkehr des Prozesses der inneren Reibung in Flüssigkeiten, denn die Emulsionsteilchen werden in ihrer Bewegung durch die Flüssigkeitsreibung aufgehalten, setzen sich dann aber wieder von selbst in Bewegung; Teilchen, welche sich infolge ihrer Schwere dem Gefäßboden genähert haben, steigen mitunter wieder von selbst in höhere Schichten hinauf.

Ist es also ein bloßes Vorurteil, welches uns bisher die Irreversibilität der Diffusion, inneren Reibung usw. vorgetäuscht hat? Keineswegs, es kommt eben alles auf die Art des Anfangszustandes und auf die Zeitdauer der Beobachtung an. Würden wir unsere Beobachtung unermeßlich lange Zeit hindurch fortsetzen, so würden uns sämtliche Vorgänge reversibel erscheinen; annähernd normale Zustände würden häufig wiederkehren, abnormale nur sehr selten — aber wiederholen würden sie sich alle.

Dagegen würden wir bei verhältnismäßig kurzer Beobachtungsfrist, falls wir von einem abnormalen, also recht unwahrscheinlichen Anfangszustand ausgehen, in der Regel nur den Übergang zu wahrscheinlicheren Zuständen, also eine Zunahme der Entropie antreffen, und der Vorgang würde uns irreversibel zu sein scheinen. Nun ist die Zahl der Moleküle, welche in den physikalischen Prozessen des gewöhnlichen Lebens zur Wirkung kommen, eine so ungeheuer große, die Zustände, die man als vom Normalzustand merklich abweichend erkennt, sind im Sinne der Molekularstatistik so ungeheuer unwahr-

1) Wir werden sehen, daß doch der zweite Hauptsatz eine gewisse Bedeutung behält, was damit zusammenhängt, daß die „Umkehr" nicht vom Willen des Experimentators abhängt.

scheinlich, daß wir in der kurzen Zeit des menschlichen Lebens fast nie Gelegenheit haben, ihre automatische Wiederkehr zu beobachten.

Boltzmann drückte dies so aus, daß die Kurve, welche die Veränderung der H-Funktion, das ist der negativ genommenen Entropie eines Systems, als Funktion der Zeit angibt: $H = f(t)$, in der Nähe solcher Punkte, welche einem großen H-Wert entsprechen, fast immer sofort nach abwärts sinkt; und zwar gilt dies sowohl für wachsende wie auch für abnehmende Zeitfolge.

Diese Boltzmannsche Erklärungsweise der Irreversibilität ist bekanntlich vielfach angegriffen worden, und man hat sie mitunter geradezu als sinnlos bezeichnet. Zur geringen Zahl jener, welche ausdrücklich für dieselbe eingetreten sind, gehören insbesondere P. und T. Ehrenfest, welche zur Klarlegung der Sache und zum Nachweis, daß da wenigstens keine inneren Widersprüche vorliegen, beigetragen haben.[1])

§ 11. Es dürfte deshalb wohl von Interesse sein, ein einfaches Beispiel näher zu betrachten, an welchem man den graduellen Übergang vom phänomenologisch irreversibeln Verhalten zur ungeordneten „mikroskopischen" Molekularbewegung klar überblicken und sich von der Richtigkeit der statistischen Irreversibilitätserklärung überzeugen kann.

Stellen wir uns zunächst vor, daß auf das in der Flüssigkeit suspendierte, die Brownschen Molekularbewegungen ausführende Teilchen (§ 8), von welchem vorher die Rede war, eine negative, der Entfernung von der Y-Achse proportionale elastische Kraft wirke. Vorstellbar wäre eine praktische Realisierung dieses Falles durch Anwendung eines geschichteten Mediums mit variabler Dichte. Wenn man anstatt ξ einen Winkel φ einführt, entspricht das unmittelbar auch dem Falle, wo ein Körperchen an einem dünnen Torsionsfaden aufgehängt ist, so daß es unter dem Einfluß der elastischen, in die Ruhelage zurückwirkenden Torsionskraft steht, andererseits aber infolge Anwesenheit des umgebenden Mediums die unregelmäßigen rotatorischen Brownschen Molekularbewegungen ausführt. Ich habe schon an anderer Stelle (l. c.) darauf hingewiesen, daß die Verwirklichung dieses Falles in einer zu Messungen geeigneten Art im Bereiche experimenteller Möglichkeit liegt. Es besteht übrigens auch eine gewisse Analogie mit den Versuchen Perrins über die Verteilung von Emulsionsteilchen im Schwerefeld; die Analogie ist nur recht roh, aber erleichtert doch das Verständnis einiger Details der nachfolgenden Überlegungen.

Nehmen wir also an, daß die äußere elastische Kraft im Punkte x gleich sei:

$$X = -bx,$$

1) Phys. Zeitschr. 8, 311, 1907 und Enzykl. d. math. Wiss. l. c.

und bezeichnen wir ferner die Geschwindigkeit, welche das Teilchen unter Einfluß einer treibenden Kraft b und des Stokesschen Reibungswiderstandes erlangen würde, zur Abkürzung mit β, so daß gilt:

$$\beta = \frac{b}{6\pi\mu a u}.$$

Diese Größe β ist dann das Maß für die durch die elastische Kraft hervorgerufene Beweglichkeit, während der Diffusionskoeffizient D des Teilchens die Intensität der unregelmäßigen Molekularbewegung charakterisiert. Für das Verhältnis dieser Größen [siehe (10, 11)] gilt somit die Beziehung:

$$\frac{\beta}{D} = \frac{N}{H\Theta} b. \tag{12}$$

Wenn nun ein derartiges, in einem elastischen Felde befindliches Teilchen zu Anfang der Zeit von der Entfernung x_0 ausgeht, so finde ich für die Wahrscheinlichkeit, daß es zur Zeit t die Abszisse $x \ldots x + dx$ einnehmen wird, den Ausdruck:

$$W(x, x_0, t)\, dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D\left(1 - e^{-2\beta t}\right)}}\, e^{-\frac{\beta\left(x - x_0 e^{-\beta t}\right)^2}{2D\left(1 - e^{-2\beta t}\right)}}\, dx. \tag{13}$$

Sie werden mir wohl gestatten, daß ich die ziemlich umständliche Ableitung dieser Formel, welche ich an anderer Stelle ausführlich wiedergeben werde[1]), heute übergehe und die Formel nur zur Illustrierung unserer allgemeinen Betrachtungen benütze.

Vor allem sehen wir, daß unsere Formel für genügend kurze Zeiten t identisch wird mit der Formel (10) für gewöhnliche Brownsche Bewegung. Dagegen stellt sich innerhalb sehr langer Zeitdauer (für $t = \infty$) aus (13) eine stationäre Verteilung her:

$$W(x)\, dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{-\frac{\beta x^2}{2D}}\, dx = \frac{e^{-\frac{b x^2}{2}\frac{N}{H\Theta}}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{N}{H\Theta}}\, dx, \tag{14}$$

in welcher der Einfluß des ursprünglichen Anfangszustandes ganz verschwunden ist, und welche in Übereinstimmung mit der allgemeinen Schwankungsformel (5) die (innerhalb langer Zeit) durchschnittliche Wahrscheinlichkeit einer Abweichung x von der Normallage angibt. Aus derselben folgt für die Entropie eines durch den Koordinatenwert x definierten makroskopischen Zustandes der Ausdruck:

$$S(x) = \frac{H}{N} \log W(x) = \text{const} - \frac{b x^2}{2} \frac{1}{\Theta}, \tag{15}$$

der natürlich gleich ist der aus der Nullage geleisteten Arbeit, dividiert durch die Temperatur.

---

1) M. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie A. 1913 p. 418.

Nun möchten wir uns aber die von einem gewissen Teilchen wirklich zurückgelegten Verschiebungen graphisch konstruieren, indem wir die Entfernung x desselben als Funktion der Zeit t auftragen. Das wird dadurch erschwert, daß die zitternde Brownsche Bewegung eine sozusagen nicht differenzierbare Zickzacklinie mit unermeßlich vielen Zacken ergibt, die mit unermeßlicher Geschwindigkeit[1]) durchlaufen werden. Also verfährt man rationeller in der Weise, daß man sich die momentane Lage des Teilchens in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen $d\tau$ anzeichnet, und die so durch Verbindung dieser Punkte entstehende Kurve[2]) wollen wir nun im Auge behalten. (Fig. 1.) Sie

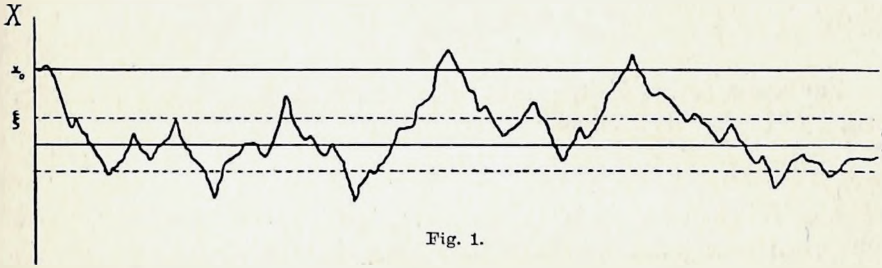


Fig. 1.

charakterisiert also die augenblickliche Abweichung des makroskopischen Zustandes eines gegebenen Systems vom Normalzustand und kann in wenig veränderter Gestalt auch zur Versinnlichung der zeitlichen Änderungen der Entropie desselben dienen. Denn die entsprechende Boltzmannsche H-Kurve erhielte man nach (15) einfach, indem man x^2 anstatt x als Ordinate auftragen würde.

Das Teilchen durchläuft mit der Zeit alle möglichen Lagen, hält sich natürlich am meisten in der Nähe der Nullage auf, kehrt aber auch mitunter in seine ursprüngliche Entfernung x_0 zurück, indem es ein jedesmal in etwas verschiedener, durch den momentanen Mikrozustand (Koordinaten und Momente sämtlicher Moleküle des Systems) bedingter Weise umher wandert.

§ 12. Würde man sich nun alle Durchschnittspunkte der Kurve mit der Geraden $x = x_0$, samt den angrenzenden Kurvenstücken, vom Ausgangspunkte $x = x_0$, $t = 0$, auftragen, so erhielte man ein Zustands-

1) Dies würde aus der Formel (11) folgen. In Wirklichkeit ist dieselbe nur für solche Zeitintervalle gültig, die erheblich größer sind als die im § 8, Anm., angegebene Zeit τ, und wird die Geschwindigkeit für sehr kurze Intervalle gleich der Molekulargeschwindigkeit.

2) Es wäre natürlich zu viel von uns verlangt, daß wir die Gleichung einer solchen individuellen H-Kurve angeben sollten; seitdem man die Brownschen Bewegungen näher beobachtet, hat man ja schon darauf verzichten müssen, mit den sanft gewundenen glatten Kurven der gewöhnlichen analytischen Geometrie die physikalische Wirklichkeit überall darstellen zu können.

kurvenbüschel, welches die wahrscheinlichen Bewegungen einer Schar von Teilchen repräsentieren würde, die anfänglich alle von demselben Punkt x_0 ausgehen.

Die nach Ablauf der Zeit t in dieser Schar herrschende Verteilung ist natürlich durch eben dieselbe Wahrscheinlichkeitsformel (13) gegeben.

Aus derselben findet man sofort für das Quadratmittel der Abweichung:

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta}\left[1 - e^{-2\beta t}\right] + x_0^2 e^{-2\beta t} \tag{16}$$

und für die durchschnittliche Abweichung:

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}. \tag{17}$$

Für ganz kurze Zeiten gibt dies natürlich wieder die bekannte Formel (11) der Brownschen Bewegung:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt,$$

und die Teilchen verschieben sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit nach oben wie nach unten. Nach sehr langer Zeit aber ist die Normallage die wahrscheinlichste, und es stellt sich natürlich in Übereinstimmung mit (8) die mittlere Schwankung her:

$$\overline{x_\infty^2} = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{b} = \xi^2, \tag{18}$$

welche in der Figur durch die punktierten Geraden $x = \pm\,\xi$ angedeutet ist.

Wir sehen also:

1. daß der makroskopische Zustand x_0 innerhalb langer Zeiträume, im Widerspruch mit der Thermodynamik, ebensooft im Stadium wachsender wie abnehmender Entropie durchschritten wird;

2. daß die zur Zeit t herrschende mittlere Abweichung $\sqrt{\overline{x^2}}$ nur in dem Falle zeitlich abnimmt, falls der Ausgangspunkt außerhalb der mittleren Schwankung ξ gelegen war. Im entgegengesetzten Fall wächst die mittlere Abweichung der Punkteschar gegen jenen Grenzwert ξ an, und die durchschnittliche Entropie derselben muß im Widerspruch mit der Thermodynamik mit der Zeit abnehmen;[1])

[1]) Es ist ja klar, daß im stationären Zustand, in welchem alle möglichen Lagen vorkommen, der durchschnittliche Wert der Entropie kleiner sein muß, als der Maximalwert derselben, welcher dem „Normalzustand" entspricht. Würde es sich dagegen um die Wahrscheinlichkeit handeln, daß alle Teilchen einer unendlich zahlreichen und unendlich lange Zeit hindurch sich selbst überlassenen Systemschar in einem gewissen Momente bestimmte x-Lagen einnehmen, so würde diese allerdings in endlichen Zeiten nur zunehmen. Es würde das dem „Zerrühren" einer nicht stationären Verteilung bei Gibbs entsprechen. Eine dem-

3. daß jedoch, wenn der Ausgangspunkt ein sehr abnormaler war $\left(\frac{x_0}{\xi}\right.$ sehr groß$\left.\right)$, schon nach sehr kurzer Zeit die große Mehrzahl der Kurven jenes Büschels unter den Anfangswert sinkt.

Letzteres läßt sich leicht quantitativ nachweisen, indem man die Zeit τ berechnet, nach deren Verlauf die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens, ein $x > x_0$ zu besitzen, nur einen Bruchteil α der Wahrscheinlichkeit eines $x < x_0$ beträgt, also:

$$\int_{x_0}^{\infty} W dx = \alpha \int_{-\infty}^{x_0} W dx .$$

So erhält man für jenen Zeitraum einen Ausdruck von der Größenordnung

$$\tau = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2 \tag{19}$$

diese Größe, welche man vielleicht „Bedenkzeit" oder „Verzögerungsdauer" des Vorganges nennen könnte, nimmt offenbar mit Vergrößerung der Abnormalität $\frac{x_0}{\xi}$ beliebig rasch ab. Es kommen eben stark abnormale Abweichungen $x_0 \gg \xi$ so selten vor, daß ein Beobachter, welcher ein stark abweichendes System x_0 erblickt, sicher darauf wetten kann, daß es entweder sich bereits auf dem absteigenden Kurvenast befindet, oder aber nur sehr kurze Zeit sich seines Aufstiegs freuen wird. Mit anderen Worten: außerhalb des Schwankungsbereiches haben die H-Kurven mit Vorliebe ihre Maximalelongationen, innerhalb derselben sind die meisten Minima gelegen, und dabei nimmt gleichzeitig die Dichte der Kurvenscharen nach außen hin kolossal ab.

In dem von uns betrachteten Falle können wir also das Auftreten einer scheinbaren Irreversibilität bei prinzipiell reversibeln Vorgängen in allen Einzelheiten verfolgen und finden dabei die Boltzmannschen Gedanken aufs genaueste verwirklicht.[1]) Übrigens äußert sich die Reversibilität dabei auch in dem Umstande, daß dieselbe Formel (13) auch für umgekehrte Zeitfolge gilt, indem sie die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein augenblicklich in x_0 befindliches Teilchen sich vor einer Zeit t innerhalb $x \ldots x + dx$ aufgehalten habe.[2])

---

entsprechende Entropie würde also tatsächlich nur zunehmen können — aber sie hätte nur eine abstrakte Bedeutung und würde kein Analogon bilden zu der den wirklichen augenblicklichen Zustand eines einzelnen Systems charakterisierenden thermodynamischen Entropie.

1) Ehrenfests Erklärungsweise mittels der „Treppenkurve" findet hier ihre Verwirklichung, falls man die Zeitintervalle $\Delta t > \tau$ wählt. Doch sehen wir, daß der diskontinuierliche Charakter der H-Kurve keine unbedingt wesentliche Rolle spielt.

2) Eine nähere Ausführung dieses Punktes findet sich in der zitierten Abhandlung: Bull. Acad. Cracovie A 1913 S. 432.

§ 13. Nun wollen wir an der Hand dieses Beispieles gleich zu einem weiteren Problem übergehen.

Ist der Anfangszustand ein sehr abnormaler, also $x_0 \gg \xi$, so ersehen wir aus dem Vergleich der Formeln (16) und (17), daß die zufälligen, durch die Molekularbewegung bewirkten Unterschiede der einzelnen, von jenem Punkt x_0 ausgehenden Zustandskurven schon nach sehr kurzer Zeit vernachlässigt werden können, indem sich alle Punkte fast genau gemäß den gewöhnlichen Gesetzen des irreversibeln Reibungswiderstandes bewegen werden:

$$x = x_0 e^{-\beta t} \tag{20}$$

Das gilt jedoch nur, solange der Zustand sich weit außerhalb des Schwankungsbereiches ξ befindet. Innerhalb jenes Bereiches haben die Vorgänge wesentlich den Charakter der Brownschen Molekularbewegung, und nur sehr selten kommt ein Ansteigen gegen erheblich anormale Werte hin vor.

Es entsteht also die Frage: Kann man nicht die Größenordnung der Zeit T angeben, nach deren Ablauf wahrscheinlich wieder eine Wiederkehr[1]) des ursprünglichen abnormalen, makroskopischen Zustandes eintreten könnte?

Nach Formel (14) ist ja die durchschnittliche Wahrscheinlichkeit eines zwischen x_0 und $x_0 - \Delta x$ gelegenen Zustandes bekannt und andererseits ist dieselbe definierbar als der Quotient der Zeiten, während welcher sich das System in jenem Bereiche $x_0 \ldots x_0 - \Delta x$ befindet, dividiert durch die Gesamtzeit, und dies können wir als äquivalent betrachten mit dem Quotienten der einmaligen Durchschreitungsdauer Δt des Gebietes Δx durch die Wiederkehrzeit T.[2])

Es gilt somit:

$$\sqrt{\frac{\beta}{2D\pi}}\, e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} \Delta x = \frac{\Delta t}{T},$$

andererseits erhält man aus (20):

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{\beta x}.$$

Somit:

$$T = \sqrt{\frac{2\beta D}{\beta}}\, \frac{e^{\frac{\beta x_0^2}{2D}}}{\beta} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \cdot \frac{\xi}{x_0} \cdot e^{\frac{x_0^2}{2\xi^2}}. \tag{21}$$

1) Natürlich abgesehen von der Brownschen Bewegungsphase innerhalb der „Bedenkzeit" τ.

2) Eigentlich ist dies als mathematische Definitionsgleichung des Begriffs der Wiederkehrzeit T zu betrachten. Die physikalische Bedeutung dieses Begriffes beruht darauf, daß T eine Art Mittelwert aus den Zeiten darstellt, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchschreitungen der x_0-Lage verstreichen, falls $x_0 \gg \xi$ ist.

Die Wiederkehrzeit ist also desto länger, je kleiner die Beweglichkeit β, und je größer die Abnormalität $\frac{x_0}{\xi}$ ist; sie wächst offenbar äußerst rasch mit der Größe der letzteren.

Gewiß läßt diese Rechnung an Strenge (in bezug auf die Art der Mittelbildung) manches zu wünschen übrig, aber hinreichen dürfte sie doch zu einer Schätzung der Größenordnung der Zeit, in welcher die Umkehr eines scheinbar irreversibeln Vorganges zu erwarten ist. Dies ist offenbar die für die Frage der Irreversibilität grundlegende Größe. Denn der von Boltzmann schätzungsweise berechnete Poincaré-Zermelo-Zyklus, welcher die Rückkehr des Mikrozustandes bestimmt, hat nur eine abstrakte mathematische Bedeutung; physikalisch beobachten läßt sich nur die Wiederkehr des Makrozustandes, welche übrigens, wie schon erwähnt, in einem Poincaré-Zermelo-Zyklus sich offenbar sehr oft ereignen muß, da ja derselbe Makrozustand durch eine Menge verschiedener Mikrozustände realisiert wird.[1])

§ 14. Analoge Überlegungen könnte man auf andere irreversible Vorgänge anwenden, doch wird die Durchführung der Rechnung dadurch sehr erschwert, daß die Änderungsgeschwindigkeit des Makrozustandes meist von mehr als einer Koordinate abhängt. Interessant wäre es beispielsweise die Zeit zu erfahren, innerhalb welcher in einem würfelförmigen Raume [von der Kantenlänge $l = 1$ cm] in einer Mischung gleicher Teile Sauerstoff und Stickstoff einmal selbsttätig eine teilweise Entmischung eintreten dürfte, so daß die mittlere Konzentration des Sauerstoffs in der einen Hälfte des Raumes etwa um ein Prozent höher wäre als in der anderen.

In diesem Falle hängt der Diffusionsprozeß von der ganzen Konzentrationsverteilung ab. Vielleicht dürfen wir aber diesen Umstand außer acht lassen, um nicht in langwierige Rechnungen zu verfallen, und können mit roher Annäherung in einer allerdings etwas gewagten Weise folgendermaßen argumentieren:

War ursprünglich ein größerer Konzentrationsunterschied der beiden Raumhälften vorhanden, so stellt sich mit der Zeit eine annähernd sinusförmige Verteilung der Konzentration c her, welche sich mit der Zeit in exponentiellem Maßstabe verflacht:

$$c = \tfrac{1}{2} + A e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} \sin \frac{\pi x}{l}.$$

---

1) In Fällen der oben betrachteten Art, in welcher der Makrozustand durch einen einzigen Parameter definiert wird, findet eine genaue Wiederkehr desselben statt, während der Mikrozustand bei allen nicht exakt periodischen Systemen nur annähernd, je nach Größe des Koinzidenzgebietes, wiederkehrt.

Die augenblickliche durchschnittliche Verdichtung in der einen Raumhälfte ist dann:

$$\delta = \frac{2A}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}}$$

und die Zeitdauer, während welcher δ um $\varDelta\delta$ abnimmt, wird:

$$\varDelta t = \frac{\varDelta\delta}{\delta} \frac{l^2}{\pi^2 D}.$$

Anderseits ist die allgemeine Wahrscheinlichkeit einer Verdichtung des einen Bestandteiles der Mischung um $\delta \ldots \delta - \varDelta\delta$ nach Formel (9)

$$W(\delta)\varDelta\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} \varDelta\delta = \frac{\varDelta t}{T}$$

wo ν die normal auf die eine Raumhälfte entfallende Anzahl Moleküle desselben bedeutet. Somit erhält man in der früher dargelegten Weise

$$T = \frac{l^2}{\pi^2 D\delta} \sqrt{\frac{2\pi}{\nu}} e^{\frac{\nu\delta^2}{2}}$$

oder nach Einführung der mittleren Konzentrationsschwankung $\xi = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$:

$$T = \frac{l^2\sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}} D} \cdot \frac{\xi}{\delta} \cdot e^{\frac{\delta^2}{2\xi^2}}. \qquad (22)$$

Einsetzen der Zahlenwerte lehrt, daß man nur dann hoffen kann, eine einmalige automatische Entmischung vom oben angegebenen Betrag zu beobachten, wenn man eine Zeit T zuwarten würde, die von der Größenordnung $10^{(10^{14})}$ Sekunden ist. Prozesse von solchem Maßstabe kann man also ruhig irreversibel nennen. Dagegen würde man für Raumteile von kleinster mikroskopischer Sichtbarkeit $[0{,}2\mu]^3$ eine Zeit T von der Größenordnung 10^{-9} Sekunden erhalten.[1]) Für so kleine Raumteile kann also von einer Irreversibilität der Diffusion gar nicht die Rede sein.

Überhaupt kann man allgemein sagen, daß die Irreversibilität nur ein subjektiver Begriff des Beobachters ist, dessen Anwendbarkeit nicht von der Art des Naturvorganges, sondern von der Lage des Ausgangspunktes und der Beobachtungsdauer abhängt. Solche Vorgänge werden uns irreversibel zu sein scheinen, deren Ausgangspunkt weit außerhalb des mittleren Schwankungsbereiches liegt, und welche nur

1) In solchen würde die mittlere Konzentrationsschwankung dem angenommenen Betrage der Entmischung nahekommen, daher verliert für dieselben eigentlich der Begriff der Wiederkehrzeit seine physikalische Anwendbarkeit.

während eines im Vergleich zur Wiederkehrzeit kurzen Zeitintervalles beobachtet werden.

Die enormen quantitativen Unterschiede der Wiederkehrzeiten, welche die vorigen Beispiele illustrieren, rechtfertigen natürlich vollkommen die praktische Wichtigkeit des Irreversibilitätsbegriffs und zeigen, daß die molekularstatistische Aufklärung desselben in keiner Weise gegen die Erfahrung verstößt. Dabei sei noch ausdrücklich betont, daß wir nirgends eine spezielle Hypothese der molekularen Unordnung eingeführt haben, etwa in dem Sinne, daß in der Natur ein ungeordneter Anfangszustand eines Systems niemals in einen geordneten übergehen könne, oder daß wahrscheinlichere Zustände immer auf unwahrscheinlichere folgen müßten.

Es laufen gewiß bei der Hypothese der ergodischen Zustandsverteilung manche Voraussetzungen unter, doch scheint mir eine Unordnungshypothese in solcher Fassung nicht nur unnötig, sondern sogar unrichtig zu sein, wie aus dem Vorhergehenden wohl zur Genüge erhellt.[1])

§ 15. Es ist vielleicht nicht überflüssig, auch noch ausdrücklich hervorzuheben, daß der Begriff der Wiederkehrzeit T eines scheinbar irreversibeln Vorganges sich nur auf stabile thermodynamische Systeme anwenden läßt. Ein indifferentes System ohne Nullage — beispielsweise ein die gewöhnliche Brownsche Bewegung ausführendes Teilchen — besitzt gar keine mittlere Wiederkehrzeit und auch keine mittlere Schwankung, weil dasselbe sich mit der Zeit wahrscheinlich immer weiter aus seiner Anfangslage entfernt.

Man könnte versuchen, noch einen verallgemeinerten Begriff einzuführen: die *mittlere Übergangszeit*, die durchschnittlich zum Übergang aus einem makroskopischen Zustand in einen anderen erforderlich ist. Aber einigermaßen überraschend ist es, daß bei derartigen indifferenten Systemen auch keine mittlere Übergangszeit existiert.

Es ist lehrreich diesen Umstand näher zu überlegen, indem man ihn durch ein Wahrscheinlichkeitsexempel illustriert, da er zeigt, wie leicht man auf diesem Gebiete in logische Fehler verfallen kann.

---

1) Der Stoßzahlansatz, welcher in den Theorien der Diffusion, Zähigkeit, Wärmeleitung und des H-Theorems der Gastheorie zur Anwendung kommt, beruht allerdings auf der Annahme einer gewissen elementaren Unordnung. Er ist aber sicher nicht exakt richtig, wenn es sich um die Beschreibung der zeitlichen Veränderungen einer individuellen Gasmasse handelt, dagegen ist seine Anwendung ganz gerechtfertigt, wenn das durchschnittliche Verhalten einer Schar solcher Gasmassen dargestellt werden soll, die von einem abnormalen makroskopischen Zustand ausgehen. Von der obigen Darstellung abweichende, ganz eigentümliche Anschauungen über das Problem der Irreversibilität sind jüngst von Borel geäußert worden: Journ. d. Phys. 3, 189, 1913. Ich kann mich denselben in keiner Weise anschließen, möchte aber an dieser Stelle in keine Polemik eingehen.

Es ist gewiß, daß ein von einem gegebenen Punkt ausgehendes Teilchen mit der Zeit infolge seiner Brownschen Bewegung jeden beliebigen anderen Punkt erreichen wird. Ebenso würde ein Spieler, welcher „Gerade oder Ungerade" spielt, jeden gewünschten Betrag gewinnen, falls er genügend Kapital zur Verfügung hätte, um die ungünstigen Eventualitäten zu überdauern, denn er hat die Vorhand und braucht das Spiel erst dann zu unterbrechen, wenn der gewünschte Betrag erreicht ist, was sich im Laufe der Zeit einmal ereignen muß.[1])

Trotzdem es aber der Spieler in seiner Macht hat, jeden gewünschten Betrag zu gewinnen, kann er daraufhin doch keinen regelmäßigen Erwerb einrichten, denn die Anzahl von Würfen und damit auch die Spieldauer, welche zur Erreichung eines auch noch so kleinen Überschusses, sagen wir der Einheit, im Mittel erforderlich ist, ist unendlich groß.

Die Wahrscheinlichkeiten, beim ersten, dritten, fünften usw. Wurf die Gewinnsumme Eins zu erreichen, betragen nämlich:

$$\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}, \quad \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}\,\frac{1}{6}, \quad \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}\,\frac{1}{8} \quad \text{usw.}$$

Deren Summe ist natürlich Eins, aber die durchschnittliche zum Gewinn erforderliche Anzahl von Würfen:

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}+\frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}\cdot\frac{5}{6}+\frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}\cdot\frac{7}{8}+\cdots$$

bildet eine divergente Reihe.

Populär ausgedrückt: Es ist sicher, daß der Spieler gewinnen wird, aber wenn ihn gerade das Unglück verfolgt, so verliert er so viel Zeit, daß die durchschnittliche Rentabilität des Spieles Null wird. Auf die Molekularstatistik übertragen, lehrt uns das Beispiel, daß die zum Übergang eines Teilchens in eine gegebene andere Lage durchschnittlich erforderliche Zeit unendlich groß ist. Sie wird jedoch

1) Natürlich ist dabei vorausgesetzt, daß die Gewinn- und Verlustchance bei jedem Einzelwurf gleich sind. Wenn wie in Monte Carlo die Gewinnmöglichkeit des Einzelwurfs kleiner ist als die Verlustmöglichkeit, so ist der Spieler natürlich immer im Nachteil. Es gleicht das dann der Brownschen Bewegung einer Gummiguttemulsion in angesäuertem Wasser: die Teilchen werden durch die Schwere vorwiegend zu Boden gezogen, und wenn sie einmal an den Gefäßboden geraten, kleben sie schon für immer fest. Dagegen ist das Verhalten der Gummiguttemulsion in reinem Wasser ganz verschieden, denn die an die Wand stoßenden Teilchen bleiben nicht an derselben kleben, und es stellt sich die von Perrin experimentell studierte stabile Schwereverteilung her. Es gleicht das einer humanitären Spielbank, welche dem bankerotten Spieler erlaubt, in Gedanken weiterzuspielen, und ihm den eventuellen schließlichen Reingewinn bar auszahlt.

endlich werden, falls der Raum, innerhalb dessen das Teilchen sich bewegen kann, durch Gefäßwände begrenzt ist, so daß das System ein endliches wird. Dasselbe gilt allgemein für stabile Systeme.

V.

§ 16. So hat uns also die Molekularstatistik der Reihe nach drei Größen an die Hand gegeben, welche in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Erfahrungen die Fehlergrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik charakterisieren: die mittlere Schwankung um den Normalzustand, die mittlere in einer bestimmten Zeit zu erwartende maximale Abweichung und endlich die Wiederkehrzeit abnormaler Zustände.

Gleichzeitig hat aber die quantitative Berechnung gezeigt, daß diese Fehler in der Praxis nur bei jenen Vorgängen in Betracht kommen, bei welchen die mittlere Schwankung eine physikalisch merkliche Größe ist, während sonst die praktische Bedeutung der Thermodynamik in vollem Maße bestehen bleibt. Es kann also selbstverständlich keine Rede davon sein, ein für die moderne Physik so wichtiges ökonomisches Erklärungsprinzip wie den zweiten Hauptsatz einfach umzustoßen. Wie wäre derselbe demnach zu formulieren, wenn man sich nicht damit begnügt, die experimentell nachgewiesenen Mängel der traditionellen Fassung desselben einfach zu ignorieren.[1])

Wird er in der abstraktesten und am meisten von Anthropomorphismus freien Weise ausgesprochen: „Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann im Laufe der Zeit nur zunehmen", so tritt der Widerspruch am deutlichsten zutage. Die Entropie eines Systems kann ja ebensowohl zu- wie abnehmen (vgl. Fig. 1). Man kann nur so viel behaupten, daß das Zeitmittel der Entropie im Laufe der Zeit einem gewissen, relativ sehr hohen Durchschnittswert zustrebt. Letzterer kann aber unter Umständen auch etwas kleiner sein als der Anfangswert, und zwar dann, wenn der Ausgangspunkt sehr nahe dem Normalzustand, innerhalb des Schwankungsbereiches liegt.

Analoge Bedenken bietet die meist übliche Formulierung: „Wärme kann nicht von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergehen." Sie geht ja tatsächlich ganz regelmäßig vom kälteren zum wärmeren Körper und auch umgekehrt über, nämlich ungefähr in dem

1) Bei der Diskussion dieses Vortrages vertrat Prof. Planck die Anschauung, man könne auch die klassische idealisierte Thermodynamik in ihrer bisherigen Gestalt aufrechterhalten, aber dafür die ihr widerstreitenden mikroskopischen Molekularerscheinungen von ihrem Geltungsbereiche ausschließen. Das würde jedoch den Nachteil haben, daß man auf die Einheit der Naturerklärung verzichtet; auch wird ein solcher Vorgang dadurch erschwert, daß jene Erscheinungen vielfach ins Makroskopische übergreifen.

Maße, welches der mittleren Energieschwankung entspricht. Unter Umständen, allerdings sehr selten, wird sie sogar in beliebig großen Quantitäten zum wärmeren Körper übergehen.

Vom Standpunkt der Molekularstatistik ist ja die ganze Sonnenwärme möglicherweise nur als eine solche, innerhalb des Weltalls zufällig eingetretene Ansammlung von Wärme zu erklären.[1]) Jedenfalls rührt aber der für Irreversibilität wichtige Umstand, daß wir es in der Praxis fast immer mit sehr abnormalen Anfangszuständen zu tun haben, indirekt nur von der Sonnenwärme her.

Wie haltlos erscheint von diesem Standpunkt aus die Clausiussche Behauptung: „Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu." Der Molekularstatistiker wird in derselben nur eine Äußerung menschlicher Kurzsichtigkeit und Kurzlebigkeit sehen. So glauben vielleicht auch die ersten Frühlingsblumen, daß das Klima des Weltalls immer wärmer wird, denn die umgekehrte Änderung im Herbst erleben sie niemals. In analoger Weise ist ja überhaupt die Möglichkeit organischen Lebens eben an eine solche Phase gebunden, welcher ein sehr abnormaler Anfangszustand vorangegangen war, welche also eine Dissipation der aufgespeicherten Energie ermöglicht.

§ 17. Unzweckmäßig erscheinen ebenfalls jene Fassungen des zweiten Hauptsatzes, welche auf dem Begriff von Kreisprozessen beruhen, denn erstens kommen da wieder dieselben Schwierigkeiten zum Vorschein wie dort, außerdem aber ist es fraglich, ob sich der Begriff der Kreisprozesse widerspruchsfrei formulieren läßt, wenn man dabei mit „mikroskopischer" Genauigkeit zu Werke geht. Streng genommen, gibt es überhaupt keine Kreisprozesse, im mikroskopischen Sinne, ausgenommen bei exakt periodischen Systemen.

Die in Rede stehenden Formulierungen des zweiten Hauptsatzes ließen sich mit der Molekularstatistik wohl nur derart in Übereinstimmung bringen, daß man in dieselben Begriffe aufnimmt, welche der eigentlichen Thermodynamik fremd sind, wie die „mittlere Schwankung", oder daß man sich auf ein ganz unbestimmtes, vages Wahrscheinlichkeitsgefühl beruft, was beides aus naheliegenden Gründen untunlich erscheint.

Dagegen ist es auch vom Standpunkt der Molekularstatistik exakt richtig (vgl. § 4), daß es kein „Perpetuum mobile zweiter Art" geben kann, wenn man nämlich diesen Ausdruck dahin präzisiert, daß er „eine automatische, Wärme niedrigster Temperatur verbrauchende

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Ann. d. Phys. **60**, 396, 1897. Eine andere Möglichkeit beruht bekanntlich auf den außerhalb des Rahmens dieser Studie fallenden Erscheinungen radioaktiver Transformationen.

Maschine, von fortdauernder, endlicher Arbeitsleistung" bedeutet. Will man dies durch eine Formel ausdrücken, so ist vielleicht die Form:

$$\lim_{t=\infty} \frac{A}{t} = 0$$

am geeignetsten. Das Verhältnis der Arbeit, welche auf Kosten von Wärme niedriger Temperatur in einer gewissen Zeit „von selbst" geleistet werden kann, zu jener Zeit konvergiert für lange Zeitdauer zur Null, oder kurz gesagt: Die Umgebungswärme einer Maschine kann keinen dauernden Arbeitseffekt von endlicher Größe liefern.

Eine solche Fassung genügt aber auch zur Ableitung der üblichen Anwendungen auf Physik und physikalische Chemie, in entsprechend eingeschränkter, vorsichtiger Formulierung und bei Hervorhebung des angenäherten, grob empirischen Charakters gewisser Voraussetzungen.

§ 18. Es ist von großem Interesse, diese ursprüngliche und nach Plancks Ausdrucksweise am meisten anthropomorphe Fassung des zweiten Hauptsatzes noch etwas näher zu analysieren, in welcher man die Natur vom Standpunkt der Nützlichkeit für den Menschen betrachtet und ein Naturgesetz in die Form einer praktischen Ingenieursregel gekleidet hat.

Wie ich schon an anderer Stelle (l. c. § 1) ausgeführt habe, ist die weitverbreitete Meinung, als ob man die molekularen Schwankungen ohne weiteres zur Konstruktion eines einfachen Perpetuum mobile benutzen könnte, durchaus unrichtig.

Das ist ja von vornherein klar, da ja auch die Molekularstatistik lehrt, daß das durchschnittliche Verhalten molekularer Systeme in langen Zeiträumen dem üblichen Entropiesatz entspricht. Aber interessant ist es, die Fehler aufzusuchen, die man bei der Erfindung derartiger angeblicher Perpetua mobilia zu begehen pflegt. Ein richtiger Physiker ist ja durch einen abstrakten Rechenbeweis niemals befriedigt, er muß sich die Tatsachen auch anschaulich machen können, das nennt er erst: „Verstehen."

So mögen also ganz kurz nur zwei spezielle, aber typische Beispiele besprochen werden. Denken wir erstens an eines jener Gummigutteilchen, welche trotz ihrer Schwere durch die Brownsche Bewegung über dem Gefäßboden schwebend erhalten werden. Verbinden wir dasselbe mit einer vertikalen, sägeartig ausgeschnittenen Zahnstange, oder besser einer Schiene, in welcher eine zickzackförmige Nut ausgeschnitten ist, und lassen wir in letztere in bestimmter Höhe einen Zapfen eingreifen, den eine elastische Feder nach der einen Seite drückt, so daß das Teilchen im normalen Zustand sich infolge Einschnappens dieser Stellvorrichtung nur von unten nach oben, aber nicht in umgekehrter Richtung bewegen kann.

Man könnte glauben, das sei eine Art Perpetuum mobile, denn infolge der Brownschen Molekularbewegung muß das Teilchen manchmal um die Höhe eines Zackens in die Höhe steigen, dann aber schnappt die Stellvorrichtung ein, und so wird die Sache in ungefähr gleichen Intervallen regelmäßig weitergehen: es wird in regelmäßiger Weise Arbeit gegen die Schwerkraft geleistet werden.

Der Fehler liegt nun in diesem Falle darin, daß wir auf die Schwankungen vergessen haben, welche auch die Stellvorrichtung, als molekulares Gebilde, von selbst ausführen muß. Infolge derselben wird sie eben gar nicht in der gewünschten Weise funktionieren können. Allerdings wird das Teilchen manchmal ein Stück in die Höhe gehoben werden, aber dann wird es wieder einmal niedersinken, und dasselbe geschieht auch bei der einfachen Brownschen Bewegung ohne Stellvorrichtung.

Der ganze Unterschied der beiden Fälle beruht in einer geringfügigen Komplikation der Formel, welche die Häufigkeit einer bestimmten Höhenlage y angibt. Bei der gewöhnlichen Brownschen Bewegung eines im Schwerefeld befindlichen Teilchens lautet sie·

$$W(y)dy = A e^{-\frac{N}{H\Theta}Py} dy,$$

und hier kommt statt dessen (gemäß (5)):

$$W(y)dy = A e^{-\frac{N}{H\Theta}[Py + b\,\varphi(y)]} dy,$$

wo $\varphi(y)$ die der Lage y entsprechende potentielle Energie der Federkraft der Stellvorrichtung bedeutet, welche nebstbei bemerkt gering sein muß im Vergleich zur Schwerkraftarbeit Py. Mit mechanischen Automaten gelingt es also nicht, ein Perpetuum mobile zu konstruieren, und man überzeugt sich leicht, daß da auch elektrische Kontakte u. dgl. nichts nützen.

§ 19. Versuchen wir die Sache von einer anderen Seite anzugreifen. Denken wir uns zwei gleiche Körper A und B, einen jeden von der Wärmekapazität γ, welche ursprünglich in Kontakt stehen und in einem beliebigen Moment getrennt werden; dann wird wahrscheinlich zwischen denselben eine zufällige Temperaturdifferenz bestehen, und zwar im Mittel nach § 6 vom Betrage

$$\sqrt{\Delta\Theta^2} = \frac{2H}{N}\frac{\Theta^2}{\gamma},$$

aber wenn man Zeit hat und einen geeigneten Moment abwartet, kann man auch beliebig große Temperaturunterschiede $\Delta\Theta$ erzielen. Also nehmen wir drei Körper ABC, ursprünglich gleicher Temperatur; verbinden wir A und B und warten, bis B um $\Delta\Theta$ wärmer wird als A und C, und verbinden dann B mit C; warten, bis B kälter wird

als A, verbinden B mit A, warten wieder, bis B wärmer wird als C, und verbinden B mit C usw.

Wenn wir so systematisch zuwege gehen, können wir in regelmäßiger Weise, ohne Arbeit zu leisten, beliebige Wärmemengen vom kälteren Körper A zum wärmeren B hinüberschaffen und diese auf der anderen Seite nutzbar verwerten.

Nun aber verbessern wir diese Vorrichtung noch durch Anbringung einer automatischen Umsteuerung der Bewegung des Mittelkörpers B, so daß er von oben (C) nach unten (A) sinkt, wenn das in ihm angebrachte Thermometer unter einen gewissen Punkt fällt, sich von unten nach oben erhebt, wenn es über einen gewissen Teilstrich steigt. Dann haben wir ja den gewünschten Automaten. Allerdings geht ein gewisser Arbeitsbetrag bei der mechanischen Auslösung nutzlos verloren, aber man kann ihn relativ klein machen im Verhältnis zur gewonnenen Wärmemenge. Ist das nicht ein Perpetuum mobile? Wo liegt da der Fehler?

Abermals darin, daß die mechanische Auslösevorrichtung ihre automatischen Schwankungen ausführen muß, und zwar — das ist hier das Wesentliche — sind die mechanischen Schwankungen nicht mit den thermischen koordiniert. Dadurch ist aber die Selbsttätigkeit der Vorrichtung unmöglich gemacht.

§ 20. Soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, gibt es also trotz molekularer Schwankungen kein automatisches, dauernd wirkendes Perpetuum mobile, aber wohl könnte eine solche Vorrichtung regelmäßig funktionieren, falls sie durch intelligente Wesen in passender Weise betätigt würde. Im letzten Beispiele wurde das bereits angedeutet, und analoge Effekte könnte man im Beispiele des § 18 erzielen, wenn man z. B. ein jedesmal, wenn das Teilchen zufälligerweise in die Höhe steigt, einen für dasselbe undurchdringlichen, aber schwerelosen Gefäßboden nachschiebt. In einem solchen Falle läßt sich die ganze Sache nicht als ein durch bestimmte, mit der Zeit unveränderliche Gleichungen gegebenes mechanisches System auffassen, und die Ausführungen der statistischen Mechanik, samt dem Beweis des (eingeschränkten) Entropiegesetzes, verlieren ihre Anwendbarkeit.

Ein Perpetuum mobile ist also möglich, falls man nach der üblichen Methode der Physik den experimentierenden Menschen als eine Art „Deus ex machina“ auffaßt, welcher von dem momentanen Zustand der Natur fortwährend genau unterrichtet ist und die makroskopischen Naturvorgänge in beliebigen Momenten ohne Arbeitsleistung in Gang setzen oder unterbrechen kann. Er brauchte somit durchaus nicht wie ein Maxwellscher Dämon die Fähigkeit zu besitzen, einzelne Moleküle abzufangen, würde sich aber doch schon in obigen Punkten durchaus von wirklichen Lebewesen unterscheiden. Denn die

Hervorbringung irgendeines physikalischen Effekts durch Betätigung des sensorischen wie auch des motorischen Nervensystems derselben ist immer mit einer Energieentwertung verbunden, abgesehen davon, daß ihre ganze Existenz an fortwährende Dissipation derselben gebunden ist.

Ob also bei Berücksichtigung dieser Umstände wirkliche Lebewesen dauernd, oder wenigstens in regelmäßiger Weise, Arbeit auf Kosten der Wärme niederster Temperatur erzeugen könnten, erscheint wohl recht zweifelhaft, wiewohl unsere Unkenntnis der Lebensvorgänge eine definitive Antwort ausschließt.

§ 21. Die zuletzt berührten Fragen führen schon über den Rahmen der eigentlichen Physik hinaus. Wenn man aber zum Schluß nochmals den rein physikalischen Grundgedanken erwägt, auf welchen sich die ganze Behandlung unseres Themas stützte, so drängt sich ein sehr wichtiges Bedenken auf.

Hat die statistische Mechanik, auf welcher die ganze Argumentation aufgebaut war, heute überhaupt noch eine wirkliche Existenzberechtigung? Sollte sie nicht vielmehr, so wie die ganze Mechanik, durch eine statistische Elektrodynamik oder Elektronik ersetzt werden? Welche Gestalt würden dann die obigen theoretischen Überlegungen annehmen?

Vielfach ist ja die Methode üblich, daß man noch vom alten „vorelektronischen“ Standpunkt aus die elektrischen Erscheinungen, samt der Strahlung, einfach unter die Gesetze der statistischen Mechanik einzwängt. Zweifellos führt dies teilweise zu ganz richtigen Folgerungen, aber in der Natur der Sache ist das Verfahren wohl nicht begründet, nachdem die Mechanik sich heute in Elektrodynamik aufgelöst hat. Die formale Analogie gewisser Entwickelungen der modernen Elektrodynamik mit dem Hamiltonschen Prinzip ist doch kaum ein genügender Beweisgrund. Denn gegen die ergodische oder quasiergodische Hypothese, welche in der statistischen Mechanik mit unterläuft und daselbst berechtigt zu sein scheint, erheben sich auf dem Gebiet der Elektrodynamik die ernstesten Bedenken[1]) — ganz abgesehen von den experimentell konstatierten Widersprüchen in der Strahlungstheorie.

Persönlich bin ich also gewiß der Ansicht, daß der Standpunkt der statistischen Mechanik im gewissen Sinne veraltet ist, und daß

---

1) So scheinen die freie Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen in den unendlichen Raum, das Auftreten retardierter Potentiale, und ebenso auch die empirisch festgestellten Erscheinungen der radioaktiven Transformationen Beispiele einseitiger Vorgänge zu sein, welche vom reversiblen Verhalten mechanisch-ergodischer Systeme ganz abweichen.

hierin die Wurzel der Schwierigkeiten liegen dürften, welche uns beim Planckschen Strahlungsgesetz entgegentreten. Einstweilen ist aber, trotz aller bisherigen Bemühungen, statistische Elektronik ein leeres Zukunftsprogramm.

Es steht bekanntlich noch der heute am meisten begangene, provisorische, zwischen bloßer Theorie und zwischen Praxis geschickt herumlavierende Mittelweg offen, indem man die Quantentheorie auf die statistische Mechanik künstlich aufpfropft — ein Verfahren, welches ja allerdings in gewissen Teilen der Physik bereits so wunderschöne Resultate gezeitigt hat. Gewiß wird man das heute in Rede stehende Problem von diesem Standpunkt aus noch allseitig diskutieren müssen, und es dürften sich vielleicht noch weitere Divergenzpunkte gegenüber der Thermodynamik ergeben; doch angesichts der verschiedenen, sich hier noch eröffnenden hypothetischen Möglichkeiten, und der heute noch bestehenden Unsicherheit betreffs der Formulierung der Grundlagen der Quantentheorie schien es mir passender, in diesem Vortrage auf dem Boden der klassischen statistischen Mechanik zu bleiben.

Es ist das eine wohl nicht überflüssige Vorarbeit, und wir sehen wohl, was für einen Fortschritt sie im Vergleich zur phänomenologischen Thermodynamik bildet.